

(54) URANIUM ADSORBENT AND ITS PRODUCTION

(11) 58-205544 (A) (43) 30.11.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-89360 (22) 26.5.1982
 (71) NIPPON GENSHIRYOKU KENKYUSHO (72) TAKANOBU SUGOU(3)
 (51) Int. Cl. B01J20/22,C08F8/32,C08F291/00,C08F291/18,C08F292/00//C01G43/00,C02F1/28

PURPOSE: To form an excellent uranium adsorbent in an optional shape by treating a polymerizable monomer having a functional group that can be converted to an amidoxime group and a polymerizable monomer having a functional group that can be converted to a cation exchange group by a radiation grafting method.

CONSTITUTION: Ionizing radiations are irradiated beforehand to a base material; thereafter, the base material is brought into contact with a polymerizable monomer which is a polymer contg. a nitrile group and can be converted to an amidoxime group by reaction with hydroxylamine (e.g., acrylonitrile) and a polymerizable monomer contg. a cation exchange group or a functional group that can be converted to a cation exchange group (e.g., acrylic acid) or while the base material is held in contact with the polymerizable monomers, the ionizing radiations are irradiated thereto to produce a graft polymer. The graft polymer is caused to react with hydroxylamine and if the polymerizable monomer is the monomer having the functional group that can be converted to a cation exchange group, said polymer is subjected to alkali reaction, whereby the uranium adsorbent contg. the amidoxime group and cation exchange group coexisting in the graft chain is produced.

(54) URANIUM ADSORBENT CONTAINING BOTH AMIDOXIME GROUP AND NEUTRAL HYDROPHILIC GROUP AND ITS PRODUCTION

(11) 58-205545 (A) (43) 30.11.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-89361 (22) 26.5.1982
 (71) NIPPON GENSHIRYOKU KENKYUSHO (72) ISAO ISHIGAKI(2)
 (51) Int. Cl. B01J20/22,B01J20/26,C08F8/30,C08F291/00,C08F291/18,C08F292/00

PURPOSE: To form an excellent uranium adsorbent by grafting a monomer contg. a neutral hydrophilic group or a functional group convertible to a neutral hydrophilic group and a monomer contg. a cyan group and allowing the neutral hydrophilic group and an amidoxime group to coexist.

CONSTITUTION: Ionizing radiations are beforehand irradiated to a base material; thereafter, the base material is brought into contact with a polymerizable monomer which is a polymer contg. a cyan group and can convert the cyan group to amidoxime by a reaction with hydroxylamine (e.g., acrylonitrile) and a polymerizable monomer contg. a neutral hydrophilic group or a functional group that can be converted to a neutral hydrophilic group (e.g., acrylamide) or while the base material is held in contact with both polymerizable monomers, an ionizing radiations is irradiated thereto to produce a graft polymer. In the case of using the polymerizable monomer contg. the functional group that can be converted to a neutral hydrophilic group, the neutral hydrophilic group is converted to a hydrophilic group by an ordinary method, whereafter the cyan group is caused to react with hydroxylamine to be converted to the amidoxime group.

(54) CATALYST FOR HYDROFORMYLATION REACTION

(11) 58-205549 (A) (43) 30.11.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-87625 (22) 24.5.1982
 (71) KOGYO GIUTSUIN (JAPAN) (72) KAZUHISA MURATA(1)
 (51) Int. Cl. B01J31/24,C07C45/50,C07C47/02

PURPOSE: To obtain a catalyst which exhibits 7~8 times higher activity than conventional catalysts by constituting the same of an org. phosphorus compd. contg. at least two trivalent phosphorus atoms combined with an org. residue in a molecule and a cobalt carbonyl compd.

CONSTITUTION: A titled catalyst is constituted of an org. phosphorus compd. contg. at least two trivalent phosphorus atoms combined with an org. residue in a molecule and a cobalt carbonyl compd. (e.g., dicobalt octacarbonyl). There is a phosphine compd. contg. at least two phosphino groups substituted with an alkyl group, aryl group, etc. as an example of the above-mentioned org. phosphorus compd. The amt. of the org. phosphorus compd. used in this catalyst is 0.05~2.0 (molar ratio), more preferably 0.2~1.0 atom ratio P/Co of phosphorus to cobalt. The catalyst exhibits 7~8 times higher activity than the a conventional dicobalt octacarbonyl catalyst.

① 日本国特許庁 (JP)

② 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭和58-205545

④ Int. Cl.³
B 01 J 20/22
20/26
C 08 F 8/30
291/00
291/18
292/00

識別記号

厅内整理番号
7203-4G
7203-4G
7308-4J
7167-4J
7167-4J
7167-4J

③ 公開 昭和58年(1983)11月30日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ アミドキシム基および中性親水基を共有させたウラン吸着材およびその製造法

群馬県群馬郡群馬町後疋間186

-5

② 特 願 昭57-89361
② 出 願 昭57(1982)5月26日
② 発明者 石垣功
前橋市総社町総社1322-7
② 発明者 須郷高信

② 発明者 岡本次郎
高崎市高闘町字村前30-2
② 出願人 日本原子力研究所
東京都千代田区内幸町二丁目2
番2号
② 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書の添付(内容に変更なし)

明細書

1. [発明の名称]

アミドキシム基および中性親水基を共有させたウラン吸着材およびその製造法

2. [特許請求の範囲]

(1) 任意の形状の有機系、無機系又はこれらの中合材からなる基材にアミドキシム基および中性親水基が同時に共存しているウラン吸着材。

(2) 任意の形状の有機系、無機系又はこれらの中合材から成る基材に予め電離性放射剤を照射した後シアン基を含有する重合体で且つその重合体をヒドロキシルアミンと反応させることによつて該シアン基をアミドキシム基に変換し得る重合性単量体の1種又は2種以上および中性親水基又は中性親水基を変換し得る官能基を含有する重合性単量体の1種又は2種以上を接触させまたは該基材と該両方の重合性単量体を接触させつつ電離性放射線を照射することによつて該基材に該両方の重合性単量体グラフトさせたグラフト重合体を製造し、ついで一方の重合性単量体として中性親水基に富

換し得る官能基を含有する重合性単量体を使用した場合には該中性親水基を適當の方法で該水基に接触して該グラフト重合体に親水性を付与した後シアン基とヒドロキシルアミンと反応させて該シアン基をアミドキシム基に変換させることから成るアミドキシム基および中性親水基を共有させたウラン吸着材を製造する方法。

(3) シアン基を含有する重合性単量体がアクリロニトリル、シアン化ビニリブン、クロトンニトリル、メタクリロニトリル、クロルアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート及び2-シアノエチルメタクリレートから成る群から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 中性親水基を含有する重合性単量体が2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アリルアルコール、ポリエチレンジカルアクリレート、ポリエチレンジリコールメタクリレート、ポリエチレンジリコールジメタクリレート、ポリエチレンジリコールジメタクリレート、N-ビニルビロリドン及びアクリ

ルアミドから成る部から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。

(b) 中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単量体がビニルアセテート、アリルアセテート及びビニルアリルから成る部から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、各種水溶性中に溶解するウランを選択的かつ効率よく吸着するウラン吸着材およびその製造方法に関する。本発明の特徴は、放射線グラフト法により、有機系、無機系またはこれらの複合材から成る基材に、中性親水基または中性吸水基に変換し得る官能基を含有する単量体及びシアン基(-CN)を含有する単量体、同時にまたは遅後にグラフトし、グラフト混合体に親水性を付与することによってシアン基のアミドキシム化を容易且つ効率よく達成するとともに、中性親水基とアミドキシム基を共存させることによって選択吸着性および吸着効率の優れたウラン吸着材を任意の形状で製造できる点にある。

樹脂としての機械的強度、耐溶剤性などを付与するためには、ジビニルベンゼンのような多官能性単量体との共重合による樹かけ構造の導入が必要である。これら高分子への拘束あるいは共重合では、ポリマーの組成、分子量、樹かけ位置などによつては、任意の形状に成形するのが困難な場合がある。また、吸着性能を高くするためには、官能基濃度をできるだけ高くする必要があるが、アクリロニトリルなどのシアン基含有単量体の組合いでこれらとジビニルベンゼンとの共重合によつて得られた混合材は親水性であり、ヒドロキシルアミンによるアミドキシム化に際して、アルコールなどの有機溶媒を必要とするのみならず、反応を抑制し、長時間で行わねばならず、副反応が起り易いという欠点もある。

本発明者は、放射線グラフト混合による各種の材料の改良に関する研究過程で、放射線グラフト法の利用により、上述の欠点を解消するとともに、吸着性能および機械的性質のより優れたウラン吸着材を創造することを見出し本発明を完成

貴重の乏しいわが国では、環境保全のみならず資源の有効利用の観点から、海水、河川水、気・工業廃水などに潜伏する有用元素の分離・回収に様々な分離技術が開発されている。各種水溶液中に溶解する重金属類の選択性的分離および回収には、目的とするイオン種と錯体を形成する化合物が有用である。海水中には約3.4PPMのウランが溶解しているが、このウランの吸着材として、チタン酸、活性炭・チタン酸などの無機化合物とともに、有機系の大塊状ヘキサケトン、ヘキサカルボン酸、アミドキシム樹脂などが知られている。有機化合物は、様々な形状に加工しやすいという利点があるが、上述の有機化合物を吸着材として利用するためには、水不溶性の高分子への拘束度は、繋かけ構造の導入による水不溶化が不可欠であり、実用化するためには様々な問題がある。例えば、大塊状ヘキサケトンやヘキサカルボン酸などは、ガリスチレンなどの高分子に拘束する必要があり、またアミドキシム樹脂は、シアン基を含有した高分子をアミドキシム化して得られるが、

した。すなわち、本発明者らはシアン基含有単量体と中性親水基または中性吸水基に変換し得る官能基を含有した単量体とを、相々な基材に、同時にまたは遅後にグラフトし、グラフト混合体に親水性を付与することによってアミドキシム化が極めて容易であり、且つ中性親水基とアミドキシム基が共存することによって、ウラン吸着性能が極めて優れ、さらに基材の選択により任意の形状で、しかも機械的強度および耐久性に優れたウラン吸着材が創成されることを見出した。

従つて本発明の主目的は任意の形状の有機系、無機系又はこれらの複合材からなる基材にアミドキシム基および中性親水基が同時に共存しているウラン吸着材を提供することである。又、本発明の更なる目的は任意の形状の有機系、無機系又はこれら複合材から成る基材に予め選択性放射線を照射した後シアン基を含有する単量体で且つその単量体をヒドロキシルアミンと反応させることによつて該シアン基をアミドキシムに変換し得る重合性単量体の1種又は2種以上および中性親水基

又は中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単量体の1種又は2種以上を接触させまたは該基材と該両方の重合性単量体を接触させつつ電離性放射線を照射することによって該基材に該両方の重合性単量体をグラフトさせたグラフト基合体を製造し、ついで一方の重合性単量体として中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単量体を使用した場合には該中性親水基を通常の方で親水基に変換して該グラフト基合体に親水性を付与したジアミン基ヒドロキシルアミンと反応させて該ジアミン基をアミドキシム基に変換されることから成るアミドキシム基および中性親水基を共存させたウラン放射線材を製造する方法を提供することである。

本発明を実施するにあたつて、該射線材の基材としては、放射線の照射により、単量体をグラフト重合し得るものであれば、無機化合物、有機化合物あるいはこれらの組合物を用いることができる。例えば、無機系基材として、シリカゲル、アルミニウム、活性炭など、有機系基材としては、各種の

合成または天然高分子材料、すなわち、ポリオレフィン類、含ハロゲンポリオレフィン類、ポリエスチレン類、ポリエーテル類、ポリカーボネート、セルロース類などが挙げられる。また、その形状としては、粒状、繊維状、膜状、膏状など、さらにこれらを加工した布状、網状、綿糸状、マット状など、あらゆる形状のものが用いられる。したがつて、本発明の目的を考慮して、基材の種類と形状については、機械的強度、耐海水性、耐酸性などに優れ且つ比熱容が大きく、吸・脱着方式に適する形状の基材を選ぶことが好ましい。

本発明で使用されるアミドキシム基に変換するジアミン基を含有する重合性単量体としては、例えば、アクリロニトリル、ジアミンビニリデン、クロトンニトリル、メタクリロニトリル、クロルアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルメタクリレートなどを単独または2種以上組合して用いることができる。本発明で使用される中性親水基を含有する重合性単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルメタ

クリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アリルアルコール、ポリエチレンゴリコールアクリレート、ポリエチレンゴリコールメタクリレート、ポリエチレンゴリコールジメタクリレート、ポリエチレンゴリコールジメタクリレート、N-ビニルビロリドン、アクリルアミドなどが、また中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単量体としては、ビニルアセテート、アリルアセテート、ギ酸アリルなどが例示され、これらは単独または2種以上組合して用いることができる。

本発明のグラフト重合に際して用いる電離性放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、加速電子線などであるが、実用的には、加速電子線または γ 線がより好ましい。

本発明に従つて基材と重合性単量体をグラフトする方法としては、基材と重合性単量体との共存下に電離性放射線を照射して行う前照射法、または、基材のみに予め電離性放射線を照射したのち、これを重合性単量体と接触させて行う前照射法のいずれでも可能である。その際の電離性放射

線の照射量率(又は該量率と照射時間)、照射温度(又はグラフト温度)などは、グラフト方法、基材のラジカル生成のG値、ラジカルの安定性、単量体のグラフト反応性などに応じて、後述のグラフト組成およびグラフト率を満足するように適宜決定される。また、グラフト重合に際して基材および単量体の性質に応じて溶媒を用いることもできる。

本発明に従つてジアミン基を含有する重合性単量体および中性親水基または中性親水基に変換し得る官能基を含有する重合性単量体を基材にグラフトさせる方法としては、両者を同時に(共グラフト重合)、またはいずれか一方を先に(多段グラフト重合)行うことができる。また、中性親水基に変換し得る官能基を含有する系合性単量体を使用した場合の中性親水基への変換は、グラフト後のいずれの段階で行つてもよいが、ジアミン基をアミドキシムに変換する前のいずれかの段階で行うことが必要であり、その方法としては例えれば、グラフト重合体を、NaOH または KOH の 2.5 ~ 2.0

多水溶性、或いは、水-アルコール、水-ジメチルスルホキシド混合溶媒を用いた上記濃度のアルカリ液中に浸漬し、室温～100°Cで5～180分間処理する酸またはアルカリを用いる公知の方法で行われる。

本発明において、グラフト重合体のシアン基のアミドキシム基への変換は、アルカリによりヒドロキルアミン塩を中和した溶媒中にグラフト重合体を浸漬して反応させるというヒドロキルアミンを用いる公知の方法で行われる。この際、ヒドロキルアミン塩としては、塩基塩、アルカリ、節液塩などだが、またアルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが用いられる。溶媒としては、水、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、アルコール類などが単独または2種以上の混合物で用いられるが、本発明のグラフト重合体では、水を単独で用いても、実用上十分なアミドキシム化速度と転化率が達成される。ヒドロキルアミン塩の濃度、反応温度、および反応時間は、それぞれ、1～6

具体的に説明する。

実施例1

四フッ化エチレン-エタレンの共重合体（商品名：アフロン）の粒度40μmを導電性電子加速器（加速電圧1.5 MeV、電子線電流1mA）を用いて、窒素雰囲気下で10 Mrad 照射した。この照射標本を反応器に入れ、 10^{-3} mbarで2時間反応させて吸着材を得た。この吸着材の陽イオン交換容量（アミドキシム基濃度に相当）は5.0 meq/gであった。

このグラフト標本を、上記と同じ方法で、電子線を10 Mrad 照射し、アクリロニトリル（AN）のメタノール溶液（AN 濃度50wt%）に浸漬して、25°Cで6時間反応させた。このときのANのグラフト率は47%であった。

このようにして得たHEMA-AN グラフト標本を、水酸化カリウムで中和した3wt% 塩酸ヒドロキ

ン、室温～80°C、0.5～10時間の範囲が好ましい。

所で、本発明の目的とするアミドキシム化効率、クラン吸着性、機械的性質、耐久性などに極めて優れたクラン吸着材を得るために、グラフト重合体中のグラフトポリマー量と基材の組成比およびグラフトポリマー層中の中性活性水基とアミドキシム基の割合比を算定する必要があるが、それらは以下に述べる範囲内に制御することが好ましい。

○中性活性水基を含有するグラフトポリマー層の重量/基材重量

$$= 1/50 \sim 3/10$$

○シアン基を含有するグラフトポリマー層の重量/基材重量

$$= 1/10 \sim 1/1$$

○中性活性水基のモル数/アミドキシム基のモル数

$$= 1/10 \sim 1/2$$

○アミドキシム基濃度 (meq/g - 吸着材)

$$= 0.5 \sim 1.0$$

が好ましい。

以下、実施例により本発明の構成および効果を

ルアミンの水-メタノール溶液（水：メタノール = 1:1 質量比）に浸漬し、40°Cで2時間反応させて吸着材を得た。この吸着材の陽イオン交換容量（アミドキシム基濃度に相当）は5.0 meq/g であった。

一方、比較のため、HEMAをグラフトさせないで、上記の方法で、ANのみをグラフトさせたのちアミドキシム化した場合、グラフト率54.5% 陽イオン交換容量2.7 meq/g の吸着材を得た。

このようにして得た2種類の吸着材を各0.1g を採り、硝酸クエン酸を添加してウラン濃度1mg/mLに調整した海水50mL中にそれぞれ浸漬し、30°Cで1時間振とう下でウランを吸着させ、それぞれ以下の結果を得た。

吸着材	クラン吸着量 (μg/0.1g吸着材)	吸着効率 (%)
HEMA-AN系	4.8.5	97
AN系	2.5.0	50

実施例2

平均粒径30μm の低密度ポリエチレン粉末を、

実施例1と同様にして、1.0 Mrad 照射したのち AN とビニルアセテート(VAc) 単体液(AN:VAc = 9:1 質量比)に浸漬し、2.5℃で6時間反応させて、グラフト率6.0%のグラフト物を得た。これを10wt%のKOH 水溶液に投げ、9.0℃で5時間加熱し酸水化処理した(グラフトポリマー中のVAc 基をビニルアルコールに変換した)。

実施例1と同じ方法で、アミドキシム化およびウラン吸着試験を行い、陰イオン交換容量 5.8 meq/g; ウラン吸着量 4.93 μg/0.1g鉄粉材; 吸着効率 9.8%の結果を得た。

実施例5

平均粒径 10μm のクロマトグラム充填用シリカゲルを反応器に入れ、 10^{-3} mbar で2時間脱気したのち、あらかじめ酸素濃度 0.1 ppm 以下にしたメタクリロニトリルとアリルアルコールの混合液(9:1 質量比)を注入し、窒素雰囲気にして封じた。ついで、この反応器に Co-60 の 7 線を照射率 1×10^4 rad/hr で直面下の時間照射して、シリカゲルにグラフトさせた。得られたグラ

特開昭58-205545(5)
フト体のグラフト率は 2.0% であった。このグラフト体を水酸化カリウムで中和した塩酸ヒドロキシルアミンの 4% 水溶液に投げ 4.0℃で 5 時間反応させて、陰イオン交換容量 2.0 meq/g の鉄粉材を得た。

一方、比較のため、上記においてメタクリロニトリルのみをグラフトさせたとき、グラフト率は 2.5%、アミドキシム化後の陰イオン交換容量は 1.5 meq/g であった。

実施例1と同じ方法でウランの吸着試験を行い、以下の結果を得た。

鉄粉材	ウラン吸着量 (μg/0.1g鉄粉材)	吸着効率(%)
メタクリロニトリル	4.8.0	9.6
メタクリロニトリル系	2.7.5	5.5

実施例4

厚さ 50μm、巾 2mm、長さ 1.5cm の細長いアフロンシートに、酸素雰囲気下で電子線を 1.0 Mrad

照射し、これを 50wt%AN のメタノール溶液に直面下 3 時間浸漬して、グラフト率 4.0% のグラフト重合体を得た。ついでグラフト重合体の 1 部を取り再び電子線を 5 Mrad 照射したのち、30wt% の N-ビニルビロリドン(NVP) 水溶液中に 30℃で 2 時間浸漬した。このときのグラフト率は 1.3% であった。上記で得た AN 単独グラフト物と AN-NVP グラフト物をそれぞれ、実施例1と同じ方法でアミドキシム化およびウラン吸着試験を行い以下の結果を得た。

鉄粉材	陰イオン交換容量 (meq/g)	ウラン吸着量 (μg/0.1g鉄粉材)	吸着効率(%)
AN-NVP 系	4.6	4.4	8.8
AN 系	2.5	2.3.5	4.7

特許出願人 日本原子力研究所

代理人 弁理士 勝 桂 三郎
(外2名)

手続補正書(方式)

昭和 57 年 7 月 7 日
特許庁長官 若杉和夫

1. 事件の表示

昭和 57 年 4 月 7 日 昭和 57 年 4 月 7 日

2. 特許の名称

アミドキシム化された中性粒重合体の合成方法
ウラン吸着材の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人
住所

外 4. (47) 日本原子力研究所

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目 2番 1号
新大手町ビル 204 号室
氏名 (2770) 弁理士 勝 桂 三郎

5. 補正命令の日付 昭和 57 年 9 月 1 日(発送日)

6. 補正の対象

タイプした明細書

7. 補正の内容

別添文書(主文、明細書、図面)は変更なし

